

Aqueous fluoromodified polyurethane system for anti-graffiti and anti-soiling coatings

Patent number: US2004192835
Publication date: 2004-09-30
Inventor: STEIDL NORBERT (DE); MAIER ALOIS (DE);
WOLFERTSTETTER FRANZ (DE); HILLER
WOLFGANG (DE); STADLER RUPERT (DE)
Applicant:
Classification:
- international: C08F283/00; C08G18/08; C08G18/12; C08G18/28;
C08G18/32; C08G18/38; C08G18/44; C08G18/66;
C09D175/04; C08F283/00; C08G18/00; C09D175/04;
(IPC1-7): C08G18/00
- european: C08F283/00B; C08G18/08B6C; C08G18/12;
C08G18/28D8C; C08G18/32C2; C08G18/38C2G;
C08G18/44; C08G18/66M4; C09D175/04
Application number: US20040485617 20040129
Priority number(s): DE20021008567 20020227; WO2003EP01971
20030226

Also published as:



WO03072667 (A1)
EP1478707 (A1)
DE10208567 (A1)

Report a data error here

Abstract of US2004192835

An aqueous fluoromodified polyurethane system for one- or two-component anti-graffiti and anti-soiling coatings is described which is obtainable by (a) preparing a binder component based on an aqueous solution or dispersion of optionally hydroxy- and/or amino-functional oligourethanes and/or polyurethanes having fluorinated side chains, and, optionally, (b) subsequently reacting the binder component with a crosslinker component. Surprisingly it has been found that the hydrophobicization of the binder component that is brought about by the fluorinated side groups present in the oligo- or polyurethane polymer does not lead to an increase in the anionic hydrophilicization with salt groups and that the cured films have very low surface energies even with very low fluorine contents. The aqueous highly crosslinked anti-graffiti and anti-soiling polyurethane coating systems proposed in accordance with the invention are suitable, individually or in combination, for constructing systems for (alpha) dirt-repellent anti-graffiti coatings on plastic, wood or metal, (beta) dirt-repellent coatings of rotors for wind power plants, and also (gamma) dirt-repellent interior floor coverings and exterior ground coverings.



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 08 567 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 102 08 567.6
㉑ Anmeldetag: 27. 2. 2002
㉒ Offenlegungstag: 11. 9. 2003

㉓ Int. Cl.⁷:
C 09 D 175/04
C 09 D 5/02
C 09 D 7/06
C 08 G 18/38
C 08 G 18/50

DE 102 08 567 A 1

㉔ **Anmelder:**
Degussa Construction Chemicals GmbH, 83308
Trostberg, DE

㉕ **Erfinder:**
Steidl, Norbert, Dr., 83361 Kienberg, DE; Maier,
Alois, Dr., 84549 Engelsberg, DE; Wolfertstetter,
Franz, 83349 Palling, DE; Hiller, Wolfgang, Prof. Dr.,
72070 Tübingen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉖ **Wässriges fluormodifiziertes Polyurethansystem für Anti-Graffiti- und Anti-Soiling-Beschichtungen**

㉗ Es wird ein wässriges fluormodifiziertes Polyurethansystem für ein- oder zweikomponentige Anti-Graffiti- und Anti-Soiling-Beschichtungen beschrieben, welches erhältlich ist durch

a) die Herstellung einer Bindemittel-Komponente auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion von ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- bzw. Polyurethanen mit fluorierten Seitenketten sowie ggf.

b) die anschließende Umsetzung der Bindemittel-Komponente mit einer Vernetzer-Komponente.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die durch die im Oligo- oder Polyurethan-Polymer enthaltenen fluorierten Seitengruppen bewirkte Hydrophobierung der Bindemittel-Komponente nicht zu einer Erhöhung der anionischen Hydrophilierung mit Salzgruppen führt und dass die ausgehärteten Filme bereits mit sehr geringen Fluorgehalten sehr niedrige Oberflächenenergien aufweisen.

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen wässrigen hochvernetzten Anti-Graffiti- und Anti-Soiling-Polyurethan-Beschichtungssysteme eignen sich einzeln oder in Kombination zum Systemaufbau von

α) schmutzabweisenden Anti-Graffiti-Coatings auf Kunststoff, Holz oder Metall,

β) schmutzabweisenden Beschichtungen von Rotoren für Windkraftanlagen sowie

γ) schmutzabweisenden Bodenbelägen im Innen- und Außenbereich.

DE 102 08 567 A 1

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein wässriges fluormodifiziertes ein- oder zweikomponentiges Polyurethan-System für Antigraffiti- und Antisoiling-Beschichtungen basierend auf einer wässrigen Lösung oder Dispersion von ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- bzw. Polyurethanen mit fluorierten Seitenketten als Bindemittel-Komponente und ggf. wassremulgierbaren Polyisocyanaten als Vernetzer-Komponente sowie dessen Verwendung.

[0002] Die meisten polymeren high-performance Beschichtungsmaterialien haben zwar sehr gute mechanische Eigenschaften, besitzen jedoch hohe Oberflächenenergien. Durch eine gezielte chemische Modifikation dieser Systeme mit fluorierten Building-Blocks ist es möglich, die spezifischen Oberflächeneigenschaften fluorierter Materialien mit den individuellen Eigenschaften der Basis-Polymere bzw. -Copolymere zu verbinden. Vorteilhaft erweist sich hierbei, dass oft nur geringe Mengen der teuren Fluorverbindungen benötigt werden, um die gewünschten Oberflächeneigenschaften zu erzielen.

[0003] Die zunehmende Nachfrage nach schmutzabweisenden witterungsbeständigen Beschichtungen führte in letzter Zeit zur Entwicklung neuer Fluorpolymere für Beschichtungssysteme, welche die Nachteile herkömmlicher Fluorpolymere nicht mehr aufweisen. Diese neue Generation von fluorkohlenstoffbasierenden Polymeren für Beschichtungssysteme sind in gängigen organischen Lösemitteln löslich, können auch bei Normaltemperatur ausgehärtet werden und zeigen eine verbesserte Verträglichkeit mit kommerziellen Härtern.

[0004] In der Beschichtungstechnologie wurde in den letzten Jahren ökologischen Aspekten, auch im Hinblick auf die Einhaltung bestehender Emissionsrichtlinien, zunehmende Bedeutung beigemessen. Besonders vordringlich ist dabei die Reduzierung der in Beschichtungssystemen verwendeten Mengen an flüchtigen organischen Lösemitteln (VOC, volatile organic compounds).

[0005] Die Bindemittel-Klasse der wässrigen bzw. wasserbasierenden Polyurethane als Alternative zu herkömmlichen lösemittelbasierenden Polyurethan-Systemen ist seit über 40 Jahren bekannt. Das Eigenschaftsprofil der wässrigen Polyurethane wurde in den vergangenen Jahrzehnten kontinuierlich verbessert, was durch eine Vielzahl von Patentschriften und Veröffentlichungen zu diesem Themenkreis eindrucksvoll belegt wird. Zur Chemie und Technologie der wasserbasierenden Polyurethane sei auf D. Dieterich, K. Uhlig in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition 2001 Electronic Release, Wiley-VCH; D. Dieterich in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie. Bd. E20, H. Bartl, J. Falbe (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 198, S. 1641 ff.; D. Dieterich, Prog. Org. Coat. 9 (1981) 281-330; J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp, Journal of Coated Fabrics 16 (1986) 39-79; R. Arnoldus, Surf. Coat. 3 (Waterborne Coat.) (1990), 179 98 verwiesen.

[0006] Wässrige, colösemmittellarme bzw. extrem VOC-reduzierte Zweikomponentige-Polyurethan-Systeme, die aufgrund ihres hohen Eigenschaftsniveaus in Beschichtungssystemen von großer Bedeutung sind, stellen inzwischen in Verbindung mit wassremulgierbaren Polyisocyanat-Härtersystemen zur chemischen Nachvernetzung eine Alternative zu den entsprechenden lösemittelhaltigen Systemen dar.

[0007] Wasserbasierende Copolymer-Dispersionen bzw. -Emulsionen basierend auf perfluoralkylgruppenhaltigen Monomeren sind schon seit längerem bekannt. Sie dienen zur Hydro- und Oleophobierung, vor allem von Textilien bzw. Teppichen auch in Verbindung mit weiteren Textilhilfsmitteln, vorausgesetzt die Perfluoralkylgruppen sind linear und enthalten mindestens 6 Kohlenstoff-Atome.

[0008] Zur Herstellung dieser Copolymer-Dispersionen bzw. Emulsionen via Emulsionspolymerisation werden unterschiedliche Emulgatorsysteme verwendet und man erhält je nach Art des verwendeten Emulgatorsystems anionisch oder kationisch stabilisierte Copolymer-Dispersionen bzw. Emulsionen mit unterschiedlichen anwendungstechnischen Eigenschaften.

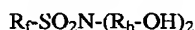
[0009] Wässrige Dispersionen von Perfluoralkyl-Gruppen enthaltenden Propfcopolymerisaten und ihre Verwendung als Hydrophobierungs- und Oleophobierungsmittel sind aus der Patentliteratur bereits seit einiger Zeit bekannt.

[0010] Die EP 0 452 774 A1 und DE 34 07 362 A1 beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen von Copolymerisaten und/oder Pfcopolymerisaten aus ethylenisch ungesättigten Perfluoralkylmonomeren und nicht-fluormodifizierten ethylenisch ungesättigten Monomeren, wobei als Pfcopolymerisat wässrige emulgatorfreie Polyurethan-Dispersionen verwendet wurden.

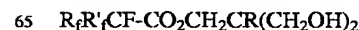
[0011] In der DE 36 07 773 C2 werden Perfluoralkylliganden enthaltende Polyurethane beschrieben, die in Form einer wässrigen Dispersion, jedoch unter Verwendung externer Emulgatoren, oder in Form einer Lösung in einem organischen Lösemittel (gemischt) ausschließlich zur Ausrüstung von Textilmaterialien und von Leder verwendet werden.

[0012] Perfluoralkyl-Gruppen enthaltende Polyurethane zur Oleophob- und Hydrophob-Ausrüstung von Textilien sind auch in den Patenten DE 14 68 295 A1, DE 17 94 356 A1, DE 33 19 368 A1, EP 0 103 752 A1, US 3,398,182 B1, US 3,484,281 B1 und US 3,896,251 B1 beschrieben. Diese Verbindungen erfordern allerdings für die Anwendung große Mengen und zeigen eine ungenügende Haftung auf dem Substrat.

[0013] Die WO 99/26 992 A1 beschreibt wässrige fluor- und/oder silikonmodifizierte Polyurethan-Systeme mit geringen Oberflächenenergien, die zu wasser- und lösemittelstabilen harten Polyurethan-Filmen mit anti-fouling Eigenschaften aushärten. Die Patentansprüche umfassen hier die folgende beiden Perfluoralkylkomponenten:



(mit R_f = Perfluoralkyl-Gruppe mit 1-20 C-Atomen und R_h = Alkyl-Gruppe mit 1-20 C-Atomen) und



mit R_f = C₄-C₆-Fluoralkyl, R'_f = C₁-C₃-Fluoralkyl und R = C₁-C₂-Alkyl)

[0014] In Wasser dispergierbare Sulfo-Polyurethan oder Sulfo-Polyharnstoff-Zusammensetzungen mit niedriger Ober-

flächenenergie, speziell für tinteaufnehmende Beschichtungen, werden in EP 0 717 057 B1 beschrieben, wobei die hydrophoben Segmente aus Polysiloxan-Segmenten oder einer gesättigten fluoralkylphatischen Gruppe mit 6–12 Kohlenstoff-Atomen besteht, von denen wenigstens 4 vollständig fluoriert sind.

[0015] Wässrige Dispersionen von wasserdispergierbaren Polyurethanen mit Perfluoralkyl-Seitenketten ohne die Verwendung externer Emulgatoren sind in der EP 0 339 862 A1 beschrieben. Als isocyanat-reaktive Komponente wurde hier ein fluoriertes Polyol verwendet, das durch freie radikalische Addition eines Polytetramethylenglykols an ein fluoriertes Olefin (siehe EP 0 260 846 B1) erhalten worden ist. Die erhaltenen Polyurethan-Dispersionen besitzen aber durchweg Festkörpergehalte von unter 30 Gew.-% und benötigen zudem erhebliche Mengen an hydrophiler Komponente. Die Oberflächenenergien der getrockneten Filme betragen immer noch $> 30 \text{ dyne cm}^{-1}$.

[0016] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein wässriges schmutzabweisendes Ein- oder Zweikomponenten-Polyurethan-System mit fluorierten Seitenketten für Antigraffiti- und Antisoiling-Beschichtungen mit verbesserten Material- und Applikationseigenschaften unter Berücksichtigung ökologischer, ökonomischer und physiologischer Aspekte zu entwickeln.

[0017] Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch a) die Herstellung einer Bindemittel-Komponente auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion von niedermolekularen hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- bzw. Polyurethanen, wobei man

a₁) 2,5 bis 12 Gewichtsteile einer fluormodifizierten Polyolkomponente (A)(i) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 2000 Dalton, 10 bis 50 Gewichtsteile einer höhermolekularen Polyol-Komponente (A)(ii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 6000 Dalton sowie 0 bis 10 Gewichtsteile einer niedermolekularen Polyol-Komponente (A)(iii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton mit 2 bis 30 Gewichtsteilen einer Polyisocyanat-Komponente (B), bestehend aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen unter Zugabe von 0 bis 25 Gewichtsteilen einer Lösemittel-Komponente (C), bestehend aus einem inerten organischen Lösemittel, ggf. in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt,

a₂) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a₁) mit 1 bis 10 Gewichtsteilen einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente (A)(iv) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren inerten Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppe(n), welche mit Hilfe von Basen teilweise oder vollständig in Carboxylat- bzw. Sulfonatgruppen überführt werden können oder bereits in Form von Carboxylat und/oder Sulfonat-Gruppen vorliegen, mit einer Molekularmasse von 100 bis 1000 Dalton und/oder mit 0 bis 20 Gewichtsteilen einer polymeren Diolkomponente (A)(v) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und weiteren gegenüber Polyisocyanaten inerten hydrophilen Gruppen mit einer Molekularmasse von 500 bis 5000 Dalton, ggf. in Gegenwart eines Katalysators umsetzt,

a₃) die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers aus Stufe a₂) vollständig oder teilweise mit 0 bis 15 Gewichtsteilen einer multifunktionellen Kettenstopper-Komponente (D) mit drei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton umsetzt, von denen eine mit dem Polyurethan-Preaddukt abreagiert,

a₄) das multifunktionelle Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe a₃) zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Säure-Gruppen mit 0,1 bis 10 Gewichtsteilen einer Neutralisations-Komponente (E) versetzt und anschließend

a₅) das neutralisierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe a₄) in 40 bis 120 Gewichtsteilen Wasser, welches noch 0 bis 50 Gewichtsteile einer Formulierungs-Komponente (F) enthalten kann, dispergiert

a₆) das nur teilweise kettengestoppte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe a₅) noch mit 0 bis 10 Gewichtsteilen einer Kettenverlängerungs-Komponente (G) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven primären und/oder sekundären Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton umsetzt

sowie ggf.

b) die anschließende Umsetzung der Bindemittel-Komponente aus den Stufen a₄), a₅) oder a₆) mit 20 bis 100 Gewichtsteilen einer Vernetzer-Komponente (H), wobei als Vernetzer-Komponente (H) wasserdispergierbare Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen eingesetzt werden, welche 0 bis 20 Gewichtsteile eines organischen Lösemittels enthalten können.

[0018] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die durch die im Oligo- oder Polyurethan-Polymer enthaltenen fluorierten Seitengruppen bewirkte Hydrophobierung der Bindemittel-Komponente nicht zu einer Erhöhung der anionischen Hydrophilierung mit Salzgruppen führt (30–45 meq/(100 g) Festharz) und dass die ausgehärteten Filme bereits mit sehr geringen Fluorgehalten (0,5 bis 2,0 Gew.-% bezogen auf das Festharz) sehr niedrige Oberflächenenergien aufweisen.

[0019] In der Zweikomponenten-Anwendung läßt sich auch die Vernetzer-Komponente – insbesondere Polyisocyanate ohne permanente hydrophile Modifizierung – sehr leicht durch einfache Emulgiertechniken, beispielsweise durch Verwendung eines mechanischen Rührwerkes oder durch einfaches Mischen der beiden Komponenten per Hand, in die fluormodifizierte Bindemittel-Komponente einarbeiten, wodurch eine feine homogene Verteilung der Polyisocyanat-Tröpfchen in der Bindemittel-Komponente gewährleistet ist.

[0020] Das erfindungsgemäße wässrige fluormodifizierte Polyurethan-System für Anti-Graffiti und Anti-Soiling-Beschichtungen ist definiert durch ein mehrstufiges Herstellungsverfahren. In der Reaktionsstufe a) wird zunächst eine lösemittelarme Bindemittel-Komponente auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion von ggf. hydroxy- und/oder ami-

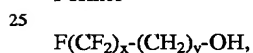
nofunktionellen Oligo- oder Polyurethanen mit fluorierten Seitenketten hergestellt, die dann ggf. in der Reaktionsstufe b) mit einer Vernetzer-Komponente auf Basis wasserdispergierbarer Polyisocyanate weiter zu einem wässrigen hochvernetzten Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystem umgesetzt wird.

- 5 **[0021]** Die Herstellung der Bindemittel-Komponente erfolgt mit Hilfe eines modifizierten Prepolymer Mixing Process, dem sog. High Solids Process (HSP Technology). Hohe Scherkräfte sind dabei nicht erforderlich, so das z. B. schnelllaufende Rührer, Dissolver oder Rotor/Stator-Mischer verwendet werden können.

- [0022]** Zur Durchführung dieses Verfahrens werden unter Anwendung der in der Polyurethan-Chemie üblichen Techniken in der Reaktionsstufe a₁) 2,5 bis 12 Gewichtsteile einer fluormodifizierten Polyolkomponente (A)(i), 10 bis 50 Gewichtsteile einer höhermolekularen Polyol-Komponente (A)(ii) sowie ggf. 0 bis 10 Gewichtsteile einer niedermolekularen Polyol-Komponente (A)(iii) mit 2 bis 30 Gewichtsteilen einer Polyisocyanat-Komponente (B) unter Zugabe von 0 bis 25 Gewichtsteilen einer Lösemittel-Komponente (C) ggf. in Gegenwart eines Katalysators teilweise oder vollständig zur Reaktion gebracht, wobei die Hydroxyl-Gruppen der Komponenten (A)(i), (A)(ii) und (A)(iii) teilweise oder vollständig mit den Isocyanat-Gruppen der Komponente (B) umgesetzt werden.

- 15 **[0023]** Die Herstellung des Polyurethan-Preaddukts gemäß Reaktionsstufe a₁) erfolgt vorzugsweise in der Weise, dass zunächst die Komponente (B) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten der Komponente (A)(i), ggf. gelöst in der Komponente (C) zugesetzt wird und anschließend innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden ein Gemisch aus den Komponenten, (A)(ii), (A)(iii) und (C) zugesetzt bzw. zudosiert wird oder alternativ dazu das Gemisch aus den Komponenten (A)(i), (A)(ii), (A)(iii) und (C) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden der Komponente (B) zugesetzt bzw. zudosiert wird. Zur Verringerung der Viskosität kann in der Reaktionsstufe a₁) eine Lösemittel-Komponente (C) in geringen Mengen eingesetzt werden.

- 20 **[0024]** Die fluormodifizierte Polyolkomponente (A)(i) besteht aus dem Umsetzungsprodukt bzw. Makromonomer von monofunktionellen Fluoralkoholen, aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten, und Diethanolamin. Als Fluoralkohole können Perfluoralkylalkohole mit terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel



mit $x = 4-20$ und $y = 1-6$

- sowie handelsübliche Gemische von diesen (z. B. Zonyl® BA, Du Pont de Nemours) oder Hexafluorpropenoxid(HFPO)-Oligomer-Alkohole der allgemeinen Formel



mit $z = 1-10$

- 35 (z. B. Krytox®, Du Pont de Nemours) oder aber Gemische aus beiden eingesetzt werden.

[0025] Der Fluoralkohol wird zunächst bei einer Temperatur zwischen 0 und 30°C unter Zusatz eines Katalysators sowie eines geeigneten Lösemittels zum entsprechenden Diisocyanat innerhalb eines Zeitraumes von 30-60 Minuten zutropft und in der Weise zur Reaktion gebracht, dass nur eine Isocyanat-Gruppe umgesetzt wird. In einem weiteren Schritt wird das entstandene Preaddukt innerhalb von einigen Minuten unter Kühlung in Diethanolamin eingetrofft.

- 40 **[0026]** Geeignete Lösemittel sind z. B. N-Methylpyrrolidon (NMP) oder Tetrahydrofuran.

[0027] Gebräuchliche Katalysatoren für Polyadditions-Reaktionen an Polyisocyanate sind bspw. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinnlaurat (DBTL), Triethylamin, Zinn(II)-octoat, 1,4-Diaza-bicyclo[2,2,2]octan (DABCO), 1,4-Diaza-bicyclo[3,2,0]-5-nonen (DBN), 1,5-Diaza-bicyclo[5,4,0]-7-undecen (DBU).

- [0028]** Die Polyol-Komponente (A)(ii) besteht aus einem höhermolekularen Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 500 bis 6 000 Dalton. Als geeignete polymere Polyole können Polyalkylenglykole, aliphatische oder aromatische Polyester, Polycaprolactone, Polycarbonate, α,ω -Polymethacrylatdiole, α,ω -Dihydroxyalkylpolydimethylsiloxane, hydroxyfunktionelle Makromonomere, hydroxyfunktionelle Telechele, hydroxyfunktionelle Epoxid-Harze oder geeignete Gemische daraus eingesetzt werden.

- 50 **[0029]** Geeignete Polyalkylenglykole sind beispielsweise Polypropylenglykole, Polytetramethylenglykole bzw. Polytetrahydrofurane, hydrophob modifizierte Polyetherpolymere bestehend aus verseifungsstabilen Blockcopolymeren mit ABA-, BAB- oder (AB)_n-Struktur, wobei A ein Polymer-Segment mit hydrophobierenden Eigenschaften und B ein Polymer-Segment auf Basis Polypropylenoxid repräsentiert, hydrophob modifizierte Polyetherpolyole bestehend aus verseifungsstabilen Blockcopolymeren mit A₁A₂A₃- oder (A₁A₂)_n-Struktur, wobei A jeweils Polymer-Segmente mit hydrophobierenden Eigenschaften repräsentiert, hydrophob modifizierte statistische Polyetherpolyole bestehend aus verseifungsstabilen statistischen Copolymeren aus mindestens einem hydrophoben Alkylenoxid und Propylenoxid.

- 55 **[0030]** Bevorzugt werden lineare bzw. difunktionelle hydrophob modifizierte Polyetherpolymere bestehend aus verseifungsstabilen Blockcopolymeren mit ABA-, BAB- oder (AB)_n-Struktur, wobei A ein Polymer-Segment mit hydrophobierenden Eigenschaften und B ein Polymer-Segment auf Basis Polypropylenoxid darstellt, mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 1 000 bis 3 000 Dalton eingesetzt.

- 60 **[0031]** Geeignete aliphatische oder aromatische Polyester sind beispielsweise Kondensate auf Basis von 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol und/oder 1,4 Butandiol bzw. 1,4-Butylenglykol und/oder 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylenglykol und/oder 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bzw. Neopentylglykol und/oder 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol bzw. Trimethylolpropan sowie 1,6-Hexandisäure bzw. Adipinsäure und/oder 1,2-Benzoldicarbonsäure bzw. Phthalsäure und/oder 1,3-Benzoldicarbonsäure bzw. Isophthalsäure und/oder 1,4-Benzoldicarbonsäure bzw. Terephthalsäure und/oder 5-Sulfoisophthalsäure-Natrium bzw. deren Ester sowie Umsetzungsprodukte aus Epoxiden und Fettsäuren. Bevorzugt werden lineare bzw. difunktionelle aliphatische oder aromatische Polyester-Polyole mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 1 000 bis 3 000 Dalton eingesetzt.

[0032] Polycaprolactone auf Basis von ϵ -Caprolacton (CAPA-Typen, Fa. Solvay Interlox Ltd.), Polycarbonate auf Basis von Dialkylcarbonaten und Glykolen (Desmophen 2020, Fa. Bayer AG) und Kombinationen (Desmophen C 200, Fa. Bayer AG) daraus gehören ebenfalls zur Gruppe der Polyester. Bevorzugt werden lineare bzw. difunktionelle Typen mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 1 000 bis 3 000 Dalton eingesetzt.

[0033] Als α,ω -Polymethacrylatdiol (TEGO® Diol BD 1000, TEGO® Diol MD 1000 N, TEGO® Diol MD 1000 X, Fa. Tego Chemie Service GmbH) mit einer Molekularmasse von 1000 bis 3000 Dalton und α,ω -Dihydroxyalkylpolydimethylsiloxane werden bevorzugt lineare bzw. difunktionelle Typen mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel) von 500 bis 3 000 Dalton eingesetzt.

[0034] Die Komponente (A)(iii) besteht aus einem niedermolekularen Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen mit einer mittleren Molekularmasse von 50 bis 499 Dalton. Als geeignete niedermolekulare Polyole können beispielsweise 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol, 1,2-Propandiol bzw. 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propandiol bzw. 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylenglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bzw. Neopentylglykol, 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan bzw. Cyclohexandimethanol, 1,2,3-Propantriol bzw. Glycerol, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3-propanol bzw. Trimethyloläthan, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol bzw. Trimethylolpropan, 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol bzw. Pentaerythrit eingesetzt werden. Bevorzugt wird 1,4-Butandiol eingesetzt.

[0035] Die Polyisocyanat-Komponente (B) besteht aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen. Geeignet sind insbesondere die in der Polyurethan-Chemie hinreichend bekannten Polyisocyanate oder Kombinationen daraus. Als geeignete aliphatische Polyisocyanate können beispielsweise 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan bzw. Isophorondiisocyanat (IPDI), Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H_{12} MDI), 1,3-Bis-(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Als geeignete aromatische Polyisocyanate können beispielsweise 2,4-Diisocyanattoluol bzw. Toluoldiisocyanat (TDI), Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan (MDI) und ggf. dessen höhere Homologe (Polymer MDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Weiterhin sind auch die sogenannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H_{12} MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI) grundsätzlich geeignet. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion-, Urethan-Gruppen aufweisende Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Rest-Gehalt an monomeren Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum reduziert wurde. Daneben können auch noch modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die beispielsweise durch hydrophile Modifizierung von "Lackpolyisocyanaten" auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) zugänglich sind. Die aliphatischen Polyisocyanate sind gegenüber den aromatischen Polyisocyanaten zu bevorzugen. Weiterhin werden Polyisocyanate mit Isocyanat-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität bevorzugt.

[0036] Das NCO/OH-Äquivalentverhältnis der Komponenten (A) und (B) wird auf einen Wert von 1,2 bis 2,5, vorzugsweise 1,5 bis 2,25 eingestellt.

[0037] Vorzugsweise werden Polyisocyanate mit Isocyanat-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität eingesetzt, um engere Molekularmassen-Verteilungen mit geringerer Uneinheitlichkeit zu erhalten. Dementsprechend werden Polyurethan-Prepolymere mit linearer Struktur bevorzugt, die sich aus difunktionellen Polyol- und Polyisocyanat-Komponenten zusammensetzen. Die Viskosität der Polyurethan-Prepolymere ist relativ niedrig und weitgehend unabhängig von der Struktur der verwendeten Polyol- und Polyisocyanat-Komponenten.

[0038] Die Lösemittel-Komponente (C) besteht aus einem inerten organischen Lösemittel. Als geeignete organische Lösemittel können beispielsweise niedrigsiedende Lösemittel wie Aceton und Methyläthylketon oder hochsiedende Lösemittel wie N-Methylpyrrolidon und Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM®) eingesetzt werden. Nach der Herstellung können die niedrigsiedenden organischen Lösemittel ggf. durch Redestillation wieder entfernt werden. Gemäss einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die Polyurethan-Dispersion weniger als 10 Gew.-% an organischen Lösemitteln.

[0039] In der nachfolgenden Reaktionsstufe a₂) wird das teilweise oder vollständig abreagierte Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a₁) mit 1 bis 10 Gewichtsteilen einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente (A)(iv) und/oder mit 0 bis 20 Gewichtsteilen einer polymeren Diolkomponente (A)(v) ggf. in Gegenwart eines Katalysators zum entsprechenden Polyurethan-Prepolymer zur Reaktion gebracht.

[0040] Die Herstellung des Polyurethan-Prepolymers gemäss Reaktionsstufe a₂) erfolgt vorzugsweise in der Weise, dass die feingemahlene Polyol-Komponente (A)(iv) mit einer mittleren Teilchengröße < 150 μ m und die polymere Diolkomponente (A)(v) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden dem Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a₁) zugesetzt bzw. zudosiert werden. Das in Reaktionsstufe a₂) eingesetzte Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a₁) kann bei entsprechender Prozessführung bzw. unvollständiger Umsetzung neben Isocyanat-Gruppen und/oder Polyisocyanat-Monomeren ggf. auch noch freie Hydroxyl-Gruppen aufweisen.

[0041] Die Komponente (A)(iv) besteht aus mindestens einem niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol mit einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carbonsäure und/oder Sulfonsäure-Gruppe(n), die in Gegenwart von Basen ganz oder teilweise in Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen überführt werden können oder bereits in Form von Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen vorliegen und einer Molekularmasse von 100 bis 1000 Dalton. Als niedermolekulare und anionisch modifizierbare Polyole können beispielsweise Hydroxypropylsäure (Handelsname HPA, Fa. Perstorp Specialty Chemicals AB), 2-Hydroxymethyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolessigsäure, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolpropionsäure (Handelsname Bis-MPA, Fa. Perstorp Specialty Chemicals AB), 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolbuttersäure, 2-Hydroxymethyl-2-propyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolvaleriansäure, Citronensäure, Weinsäure, [Tris-(hydroxymethyl)-methyl]-3-aminopropansulfonsäure (TAPS, Fa. Raschig GmbH), Building Blocks auf Basis von 1,3-Propan sulfon (Fa. Raschig GmbH) und/oder 3-

Mercaptopropansulfonsäure, Natrium-Salz (Handelsname MPS, Fa. Raschig GmbH) eingesetzt werden. Diese Building Blocks können ggf. auch Amino-Gruppen anstelle von Hydroxyl-Gruppen aufweisen. Bevorzugt werden Bishydroxyalkancarbonsäuren und/oder Bishydroxysulfonsäuren bzw. deren Alkalisalze mit einer Molekularmasse von 100 bis 499 Dalton eingesetzt und insbesondere 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA® der Fa. Trimet Technical Products, Inc.).

[0042] Die Komponente (A)(v) besteht aus 0 bis 20 Gewichtsteilen einer polymeren Polyol-Komponente mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und weiteren gegenüber Polyisocyanaten inerten hydrophilen Gruppen, wie z. B. Polyethylenoxid-Segmente, mit einer Molekularmasse von 500 bis 5 000 Dalton. Bevorzugt werden Umsetzungsprodukte aus Poly-(ethylenoxid[-co/block/-ran-propylenoxid])-monoalkylethern, einem Diisocyanat und Diethanolamin eingesetzt.

[0043] Die Durchführung der Reaktionsstufen a₁) und a₂) ist im Hinblick auf die Reaktionsbedingungen relativ unkritisch. Der Reaktionsansatz wird in den Reaktionsstufen a₁) und a₂) unter Ausnutzung der Exothermie der Polyadditions-Reaktion bis zum Erreichen des berechneten bzw. theoretischen NCO-Gehaltes vorzugsweise bei 60 bis 120°C, insbesondere bei 80 bis 100°C, unter Inertgas-Atmosphäre geführt. Die erforderlichen Reaktionszeiten liegen im Bereich von einigen Stunden und werden durch Reaktions-Parameter wie die Reaktivität der Komponenten, die Stöchiometrie der Komponenten und die Temperatur massgebend beeinflusst.

[0044] Die Umsetzung der Komponenten (A) und (B) in den Reaktionsstufen a₁) und/oder a₂) kann in Gegenwart eines für Polyadditions-Reaktionen an Polyisocyanaten üblichen Katalysators erfolgen. Bei Bedarf erfolgt ein Zusatz dieser Katalysatoren in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A) und (B). Gebräuchliche Katalysatoren für Polyadditions-Reaktionen an Polyisocyanate sind bspw. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinnlaurat (DBTL), Triethylamin, Zinn(II)-octoat, 1,4-Diaza-bicyclo[2,2,2]octan (DABCO), 1,4-Diaza-bicyclo[3,2,0]-5-nonen (DBN), 1,5-Diaza-bicyclo[5,4,0]-7-undecen (DBU).

[0045] Das anionisch modifizierbare Polyurethan-Prepolymer aus Reaktionsstufe a₂) wird in der nachfolgenden Reaktionsstufe a₃) vollständig oder teilweise mit 0 bis 15 Gewichtsteilen einer multifunktionellen Kettenstopper-Komponente (D) zur Reaktion gebracht, wobei jeweils nur eine reaktive Gruppe oder Komponente (D) mit einer Isocyanat-Gruppe des Polyurethan-Preaddukts abreagiert. Die Reaktions-Stufe a₃) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 60 bis 120°C, insbesondere bei 80 bis 100°C durchgeführt.

[0046] Die Kettenstopper-Komponente (D) besteht aus einem Polyol, Polyamin oder Polyaminoalkohol mit drei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton, von denen eine mit dem Polyurethan-Preaddukt abreagiert. Als geeignete Kettenstopper-Komponente (D) können beispielsweise Diethanolamin, Trimethylolpropan, Ditrिमethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Kohlenhydrate und/oder deren Derivate eingesetzt werden. Bevorzugt werden aliphatische oder cycloaliphatische Polyole und/oder Polyamine und/oder Aminoalkohole eingesetzt und insbesondere Diethanolamin, und/oder Trimethylolpropan.

[0047] Die Kettenstopper-Komponente (D) wird in einer solchen Menge zugegeben, dass der Kettenstoppungsgrad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers aus den Komponenten (A) und (B) bei 0 bis 100 Equivalent-%, liegt.

[0048] Das funktionalisierte und anionisch modifizierbare Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Reaktionsstufe a₃), das zwei oder mehrere reaktive Gruppen pro Kettenende und eine Gesamtfunktionalität von ≥ 4 aufweist, wird in der nachfolgenden Reaktionsstufe a₄) mit 0,1 bis 10 Gewichtsteilen einer Neutralisations-Komponente (E) zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen zur Reaktion gebracht (direkte Neutralisation). Die Reaktions-Stufe a₄) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 bis 65°C, insbesondere bei ca. 50°C, durchgeführt.

[0049] Die Neutralisations-Komponente (E) besteht aus einer oder mehreren Basen, die zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen dienen. Sofern die Komponente (A)(iv) bereits in Form ihrer Salze vorliegt, kann auf die Neutralisations-Komponente (E) verzichtet werden. Als geeignete Basen können beispielsweise tertiäre Amine wie N,N-Dimethylethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylisopropanolamin, N-Methyldiisopropanolamin, Triisopropylamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, Triethylamin, Ammoniak oder Alkalihydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid eingesetzt werden. Bevorzugt werden tertiäre Amine und insbesondere Triethylamin eingesetzt.

[0050] Die Neutralisations-Komponente (E) wird in einer solchen Menge zugegeben, dass der Neutralisations-Grad bezogen auf die freien Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen des Polyurethan-Oligomers oder -Polymers aus den Komponenten (A), (B) und (D) bei 60 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise bei 80 bis 95 Equivalent-%, liegt. Bei der Neutralisation werden aus den Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen gebildet, die zur anionischen Modifizierung bzw. Stabilisierung der Polyurethan-Dispersion dienen.

[0051] Das funktionalisierte und anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Reaktionsstufe a₄) wird in der nachfolgenden Reaktionsstufe a₅) in 40 bis 120 Gew.-Teilen Wasser, welches noch 0 bis 50 Gew.-Teile einer Formulierungs-Komponente (F) enthalten kann (in-situ Formulierung), dispergiert. Die Reaktions-Stufe a₅) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 50°C, insbesondere bei ca. 40°C, durchgeführt. Bei Bedarf kann das Wasser, welches noch die Formulierungs-Komponente (F) enthalten kann, auch in das multifunktionelle und anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer dispergiert werden.

[0052] Die Reaktionsstufen a₄) und a₅) können auch so zusammengefasst werden, dass die Komponente (E) dem Wasser vor dem Dispergieren zugesetzt wird (indirekte Neutralisation). Bei Bedarf kann auch eine Kombination aus direkter und indirekter Neutralisation angewendet werden.

[0053] Bei der Dispergierung wird das Polyurethan-Prepolymer in das Dispergier-Medium überführt und bildet dabei eine wässrige Lösung oder Dispersion von ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- oder Polyurethanen aus. Das anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer bildet dabei entweder Micellen, die an der Oberfläche stabilisierende Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen und im Inneren reaktive Isocyanat-Gruppen aufweisen oder liegt

gelöst in der wässrigen Phase vor. Alle kationischen Gegen-Ionen zu den anionischen Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen sind im Dispergier-Medium gelöst. Die Begriffe "Dispergierung" bzw. "Dispersion" beinhalten, dass neben dispergierten Komponenten mit micellarer Struktur auch solvatisierte und/oder suspendierte Komponenten enthalten sein können.

[0054] Der Härtegrad des verwendeten Wassers ist für das Verfahren unerheblich, die Verwendung von destilliertem oder entsalztem Wasser ist daher nicht erforderlich. Hohe Härtegrade bewirken eine weitere Verringerung der Wasseraufnahme der wässrigen hochvernetzten Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystems, ohne deren Material-Eigenschaften negativ zu beeinflussen. 5

[0055] Die Formulierungs-Komponente (F) besteht aus Entschäumern, Entlüftern, Gleit- und Verlaufadditiven, strahlenhärtende Additiven, Dispergieradditiven, Substratnetzadditiven, Hydrophobierungsmitteln, Rheologieadditiven wie Polyurethan-Verdicker, Koaleszenzhilfsmitteln, Mattierungsmitteln, Haftvermittlern, Frostschutzmitteln, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Bakteriziden, Fungiziden, weiteren Polymeren und/oder Polymer-Dispersionen sowie Füllstoffen, Pigmenten, Mattierungsmitteln oder geeignete Kombination daraus. Die einzelnen Formulierungs-Bestandteile sind dabei als inert zu betrachten. 10

[0056] Das ggf. nur teilweise kettengestoppte funktionalisierte und anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Reaktionsstufe a₅ wird in der anschließenden Reaktionsstufe a₆ mit 0 bis 10 Gewichtsteilen einer Kettenverlängerungs-Komponente (G) zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsstufe a₆ wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 50°C, insbesondere bei ca. 40°C, durchgeführt. 15

[0057] Die Reaktionsstufen a₅ und a₆ können auch so zusammengefasst werden, dass die Komponente (G) dem Wasser vor dem Dispergieren zugesetzt wird. 20

[0058] Die Kettenverlängerungs-Komponente (G) besteht aus einem Polyamin mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppen. Als geeignete Polyamine können beispielsweise Adipinsäuredihydrazid, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Hexamethylendiamin, Hydrazin, Isophorondiamin, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol, Addukte aus Salzen der 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS®) und Ethylendiamin, Addukte aus Salzen der (Meth)acrylsäure und Ethylendiamin, Addukte aus 1,3-Propansulfon und Ethylendiamin oder beliebige Kombination dieser Polyamine. Bevorzugt werden difunktionelle primäre Amine und insbesondere Ethylendiamin eingesetzt. 25

[0059] Die Kettenverlängerungs-Komponente (G) wird in einer solchen Menge zugegeben, daß der Kettenverlängerungsgrad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Oligomers oder -Polymers aus den Komponenten (A), (B), (D) und (E) bei 0 bis 95 Equivalent-% liegt. Die Kettenverlängerungs-Komponente (G) kann in vorab entnommenen Anteilen des Wassers im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bis 1 : 10 verdünnt werden, um die zusätzliche Exothermie durch die Hydratisierung der Amine zurückzudrängen. 30

[0060] Die (partielle) Kettenverlängerung führt zur Erhöhung der Molekularmasse des Polyurethan-Oligomers bzw. -Polymers. Die Kettenverlängerungs-Komponente (E) reagiert dabei mit reaktiven Isocyanat-Gruppen wesentlich rascher als Wasser. Im Anschluß an die Reaktions-Stufe a₆ werden evtl. noch vorhandene freie Isocyanat-Gruppen mit Wasser vollständig kettenvorgelängert. 35

[0061] Der Festkörper-Gehalt an Polyurethan-Oligomer oder -Polymer bestehend aus den Komponenten (A), (B), (D), (E) und (G) wird auf 35 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Bindemittel-Komponente bestehend aus den Komponenten (A) bis (E) und (G) eingestellt. 40

[0062] Die mittlere Partikelgröße der Mizellen der wässrigen Bindemittel-Komponente bestehend aus den Komponenten (A) bis (E) und (G) beträgt 10 bis 300 nm. 45

[0063] Die mittlere Molekularmasse des Polyurethan-Oligomers oder -Polymers bestehend aus den Komponenten (A), (B), (D), (E) und (G) beträgt 2 000 bis 20 000 Dalton.

[0064] Der Gehalt an Carboxylat- und/oder Sulfonat-Gruppen des Polyurethan-Oligomers oder -Polymers bestehend aus den Komponenten (A), (B), (D), (E) und (G) wird auf 10 bis 45 meq · (100 g)⁻¹, vorzugsweise auf 15 bis 30 meq · (100 g)⁻¹ eingestellt. 50

[0065] Die Bindemittelkomponente liegt in Form einer Dispersion oder molekulardispersen Lösung von ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- bzw. Polyurethanen vor, die mit Wasser verdünnbar sind und in einem pH-Bereich von 6 bis 9 liegen. Sie können ggf. noch weitere wasserverdünnbare organische Polyhydroxyverbindungen wie wasserlösliche Alkohole mit mehr als zwei Hydroxylgruppen, wie z. B. Glycerin, Trimethylolpropan, 1,2,3-Butantriol, 1,2,6-Hexantriol, Pentaerythrit oder Zucker enthalten, wodurch die lacktechnischen Eigenschaften der ausgehärteten Beschichtung entsprechend modifiziert werden können. 55

[0066] Die Stabilisierung dieser Dispersionen oder Lösungen erfolgt durch die Anwesenheit von ionisch hydrophilen Gruppen, wie z. B. Carboxylat-, Sulfonat-, oder anderen hydrophilen Gruppen, die durch vollständige oder teilweise Neutralisation der entsprechenden Säure-Gruppen erhalten werden. 60

[0067] Die Bindemittel-Komponente aus Reaktionsstufe a₅ oder a₆ wird ggf. schließlich in der Reaktionsstufe b) mit der ggf. hydrophil modifizierten Vernetzer-Komponente (H) im Verhältnis 3 : 1 bis 5 : 1 zur Reaktion gebracht, wobei die Vernetzer-Komponente (H) zur Bindemittel-Komponente gegeben wird und man nach der Applikation ein hochvernetztes Anti-Graffiti- und Anti-Soiling Polyurethan-Beschichtungssystem erhält. Die Reaktionsstufe b) wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 40°C, insbesondere bei ca. 20°C, durchgeführt. 65

[0068] Die Vernetzer-Komponente (H) besteht aus wasserdispergierbaren Polyisocyanaten mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen, welche 0 bis 20 Gewichtsteile eines organischen Lösemittels enthalten. Die aliphatischen Polyisocyanate sind gegenüber den aromatischen Polyisocyanaten zu bevorzugen. Geeignet sind insbesondere die in Polyurethan-Chemie hinreichend bekannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan (H₁₂MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI) oder Kombinationen daraus. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretidion-, Urethan-Gruppen aufweisende Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Rest-Gehalt an monomeren Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum redu- 70

ziert wurde. Daneben können auch noch hydrophil modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die beispielsweise durch Umsetzung von "Lackpolyisocyanaten" mit Polyethylenglykol zugänglich sind. Als geeignete Polyisocyanate können beispielsweise handelsübliche HDI-Isocyanurate ohne (Handelsname Rhodocoat WT 2102, Fa. Rhodia AG) oder mit hydrophiler Modifizierung (Handelsname Basonat P LR 8878, Fa. BASF AG, Handelsname Desmodur DA bzw. Bayhydur 3100 der Fa. Bayer AG) eingesetzt werden.

[0069] Zur Herstellung des gebrauchsfertigen wässrigen fluormodifizierten Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittels wird die Vernetzer-Komponente (H) ("Härter", Teil B) kurz vor der Verarbeitung in die Bindemittel-Komponente aus den Komponenten (A) bis (G) ("Stammlack", Teil A) eingemischt. Um ein problemloses Emulgieren zu erreichen, empfiehlt es sich, die Polyisocyanate mit geringen Mengen organischer Lösemittel wie z. B. Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM®), Butyl(di)glykolacetat oder Butylacetat zu verdünnen. Meistens sind einfache Emulgiertechniken beispielsweise mit einem mechanischen Rührwerk (Bohrmaschine mit Rührer) ausreichend, um eine homogene Verteilung der Komponenten zu erreichen. Die Mengen der Bindemittel-Komponente und der Vernetzer-Komponente werden dabei so bemessen, dass das NCO/(OH+NH₂)-Äquivalentverhältnis der Isocyanat-Gruppen der Vernetzer-Komponente und der Hydroxyl- und/oder Amino-Gruppen der Bindemittel-Komponente auf 1,1 bis 1,6 vorzugsweise 1,2 bis 1,4 eingestellt wird.

[0070] Es lassen sich auf diese Weise transparente kratzfesteste Beschichtungen mit sehr geringen Oberflächenenergien und, bedingt durch eine hohe Vernetzungsdichte, mit hervorragenden Eigenschaften erzielen. Dies gilt sowohl im Hinblick auf die Verarbeitbarkeit als auch in Bezug auf die Oberflächen- und mechanischen Eigenschaften verbunden mit einer sehr guten Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit. Aufgrund der fluorierten Seitenketten sowie des vergleichsweise niedrigen Gehalts an hydrophilen Gruppen in der Bindemittel-Komponente zeichnen sich die Beschichtungen auch durch eine ausgezeichnete Wasserfestigkeit aus.

[0071] Die Applikation des erfindungsgemäßen wässrigen hochvernetzten Anti-Graffiti- und Anti-Soiling Polyurethan-Beschichtungssystems erfolgt mit den aus der Lacktechnologie bekannten Methoden, wie z. B. Fluten, Gießen, Räkeln, Rollen, Spritzen, Streichen, Tauchen, Walzen.

[0072] Die Trocknung und Aushärtung der Beschichtungen erfolgt im Allgemeinen bei normalen (Aussen- und Innen-)Temperaturen im Bereich von 5 bis 40°C, d. h. ohne spezielles Erhitzen der Beschichtung, kann jedoch je nach Anwendung auch bei höheren Temperaturen im Bereich von 40 bis 100°C erfolgen.

[0073] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen hochvernetzten Anti-Graffiti- und Anti-Soiling Polyurethan-Beschichtung im Bau- oder im Industrie-Bereich als formulierte oder unformulierte chemikalienstabile und lichtechte Lack- und/oder Beschichtungssysteme für die Oberflächen von mineralischen Baustoffen wie z. B. Beton, Gips, Keramik, Ton, Zement, sowie für die Oberflächen von Glas, Gummi, Holz und Holzwerkstoffen, Kunststoff, Metall, Papier, Verbundwerkstoffen oder Leder.

[0074] Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen wässrigen hochvernetzten Anti-Graffiti- und Anti-Soiling Polyurethan-Beschichtungssysteme eignen sich außerdem einzeln oder in Kombination zum Systemaufbau von

- α) schmutzabweisenden Anti-Graffiti-Coatings auf Kunststoff, Holz oder Metall für wie z. B. Verkehrsschilder oder Eisenbahnwaggons,
- β) schmutzabweisenden Beschichtungen von Rotoren für Windkraftanlagen,
- γ) schmutzabweisenden Bodenbeläge im Innen- und Außenbereich.

[0075] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiele

Beispiel 1

Fluormodifizierte Diolkomponente (T-Bone)

[0076] In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Innenthermometer und Stickstoff-Deckung wurden 0,1 mol 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI) (Desmodur T 80, Bayer AG), gelöst in 28,8 g N-Methylpyrrolidon (NMP), unter Stickstoff-Deckung vorgelegt und auf ca. 15–20°C abgekühlt. Ein Auskristallisieren von 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI) sollte dabei unbedingt vermieden werden. Nach Zugabe von 2 Tropfen Dibutylzinndilaureat (DBTL) als Katalysator wurden unter Kühlung innerhalb von ca. 1 Stunde eine äquimolare Menge Fluoralkohol (z. B. Zonyl® BA, Du Pont de Nemours) langsam zutropft. Nach Beendigung des Zutropfens wurde der Ansatz eine Stunde bei gleicher Temperatur nachgerührt bis der gewünschte NCO-Wert erreicht wurde. Das Preaddukt wurde anschließend unter Kühlung zu einer äquimolaren Menge Diethanolamin (DEA), vermischt mit 3,0 g N-Methylpyrrolidon (NMP), langsam zutropft.

[0077] Die Reaktion ist beendet, wenn der NCO-Wert auf Null gesunken ist.

Beispiel 2

Hydroxyfunktionelle fluormodifizierte Polyurethan-Dispersion auf Polycarbonatbasis

[0078] In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 12,36 g fluormodifizierter Diolkomponente (siehe Beispiel 1, enthält 3,71 g N-Methylpyrrolidon (NMP)) und 49,72 g Isophorondiisocyanat (Vestanat® IPDI, Fa. Degussa AG) in Gegenwart von 0,1 g Dibutylzinndilaureat (DBTL) als Katalysator unter Stickstoff-Deckung 1,5 h bei 80–90°C gerührt. Nach Zugabe von 8,40 g Dimethylolpropionsäure (DMPA®), 100,00 g eines Polycarbonatdiols mit einer Hydroxyl-Zahl von 56 mg KOH · g⁻¹ (Desmophen®

DE 102 08 567 A 1

C 200, Fa. Bayer AG) und 26,29 g N-Methylpyrrolidon (NMP) zum Preaddukt wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80–90°C ca. 50 Minuten weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (Theorie: 4,24 Gew.-%). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

[0079] Das Prepolymer wurde dann unter intensivem Rühren in 233,48 g Wasser, versetzt mit 6.02 g Triethylamin (TEA) (indirekte Neutralisation), dispergiert und anschließend mit 16,57 g N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol (50%ige wässrige Lösung) kettenverlängert.

[0080] Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

Charakteristik	milchig-weiße Flüssigkeit
Festkörper-Gehalt	40 Gew.-%
Ladungsdichte	34,57 meq·(100 g)⁻¹
Fluorgehalt	2,0 Gew.-%

Beispiel 3

Wässriges fluormodifiziertes Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystem auf Basis von Beispiel 2

[0081] Durch Einarbeiten von Rhodocoat WT 2102, welches zuvor mit Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM®) mittels eines mechanischen Rührers gemischt wurde (9 : 1), erhält man einen Zweikomponenten-Polyurethan-klarlack mit einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 1,3.

Komponente	Gew.-Teile	Beschreibung
T L A		
Beispiel 2	991,00	Polyurethan-Dispersion
Byk 024	3,00	Entschäumer
Tego Wet 500	3,00	Netzmittel
Edaplan LA 413	3,00	Verlaufsadditiv
Gesamt:	1000,00	Stammlack
TI L B		
Rhodocoat WT 2102	50,00	wasserdispergierbares Polyisocyanat
Proglyde® DMM	5,56	Lösemittel
Gesamt:	55,56	Härter

DE 102 08 567 A 1

Beispiel 4

Hydroxyfunktionelle fluormodifizierte Oligourethan-Dispersion, kettengestoppt mit Trimethylolpropan (TMP)

- 5 [0082] In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 12,15 g fluormodifizierter Diolkomponente (siehe Beispiel 1, enthält 3,65 g N-Methylpyrrolidon (NMP)), 100,00 g eines Polycarbonatdiols mit einer Hydroxyl-Zahl von 56 mg KOH · g⁻¹ (Desmophen® C 200, Fa. Bayer AG) und 43,55 g Isophorondiisocyanat (Vestanat® IPDI, Fa. Degussa AG) in Gegenwart von 0,1 g Dibutylzinndilaureat (DBTL) als Katalysator unter Stickstoff-Deckung 2,0 h bei 80–90°C gerührt. Nach Zugabe von 4,90 g Dimethylolpropionsäure (DMPA®), gelöst in 11,35 g N-Methylpyrrolidon (NMP) zum Preaddukt wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80–90°C weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (Theorie: 4,18 Gew.-%). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.
- 10 [0083] Anschließend wurden 26,30 g Trimethylolpropan gelöst in 25,00 g N-Methylpyrrolidon (NMP) zugegeben und der Ansatz für weitere 4 Stunden bei 80–90°C gerührt, bis der NCO-Wert auf Null gesunken war.
- 15 [0084] Nach dem Abkühlen auf 60°C wurde das Prepolymer mit 3,33 g an Triethylamin (TEA) direkt neutralisiert.
- [0085] Das Prepolymer wurde dann unter intensivem Rühren in 240,00 g Wasser dispergiert.
- [0086] Es wurde eine stabile Oligourethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

20	Charakteristik	semitransluzente Flüssigkeit
25	Festkörper-Gehalt	40 Gew.-%
	Ladungsdichte	19,57 meq·(100 g)⁻¹
30	Fluorgehalt	2,0 Gew.-%

Beispiel 5

- 35 Wässriges fluormodifiziertes Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungssystem (hochvernetzt) auf Basis von Beispiel 4

[0087] Durch Einarbeiten von Rhodocoat WT 2102, welches zuvor mit Dipropylenglykoldimethylether (Proglyde DMM®) mittels eines mechanischen Rührers gemischt wurde (9 : 1), erhält man einen Zweikomponenten-Polyurethan-klarlack mit einem NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 1,1.

40

45

50

55

60

65

Komponente	Gew.-Teile	Beschreibung
TI L A		
Beispiel 4	991,00	Oligourethan-Dispersion
Byk 024	3,00	Entschäumer
Tego Wet 500	3,00	Netzmittel
Edaplan LA 413	3,00	Verlaufsadditiv
Gesamt:	1000,00	Stammlack
TI L B		
Rhodocoat WT 2102	202,40	wasserdispergierbares Polyisocyanat
Proglyde® DMM	22,49	Lösemittel
Gesamt:	224,89	Härter

Beispiel 6

Fluormodifizierte Polyurethan-Dispersion auf Polyesterbasis

[0088] In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 12,43 g fluormodifizierter Diolkomponente (siehe Beispiel 1, enthält 3,73 g N-Methylpyrrolidon (NMP)) und 102,16 g Isophorondiisocyanat (Vestanat® IPDI, Fa. Degussa AG) in Gegenwart von 0,1 g Dibutylzinndilaureat (DBTL) als Katalysator unter Stickstoff-Deckung 1,5 h bei 80–90°C gerührt. Nach Zugabe von 14,00 g 1,4-Butandiol, 15,00 g Dimethylolpropionsäure (DMPA®), 100,00 g eines Polyesterdiols mit einer Hydroxyl-Zahl von ca. 56,1 mg KOH · g⁻¹ (Bester® 42 H, Fa. Poliolchimica S. p. A.), alles gelöst in 46,27 g N-Methylpyrrolidon (NMP), wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80–90°C eine weitere Stunde gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (Theorie: 3,81 Gew.-%). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

[0089] Das Prepolymer wurde dann unter intensivem Rühren in 341,41 g Wasser, versetzt mit 11,32 g Triethylamin (TEA)(indirekte Neutralisation), dispergiert und anschließend mit 33,12 g Ethylendiamin (16,7%ige wässrige Lösung) kettenverlängert.

[0090] Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

Charakteristik	semitransluzente Flüssigkeit
Festkörper-Gehalt	38 Gew.-%
Ladungsdichte	43,55 meq·(100 g)⁻¹
Fluorgehalt	1,5 Gew.-%

Oberflächenenergien von ausgehärteten Filmen der erfindungsgemäßen wässrigen fluormodifizierten Polyurethan-Beschichtungssysteme

[0091] Die wässrigen fluormodifizierten Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungen, gemäß den Beispielen 3, 5 und 6, wurden mittels Aufziehrakel auf Glasplatten aufgezogen (Nassfilmstärke 150 µm) und die Filme anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Nach 7 Tagen wurden die mit Hilfe der Sessile Drop Methode bestimmt, indem die Kontaktwinkel einer Serie von apolaren Flüssigkeiten (Hexadecan, Dodecan, Decan und Octan) auf den Filmoberflächen gemessen wurden.

[0092] Die Prüfergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

	Bsp. 3	Bsp. 5	Bsp. 6	Vergleichsdispersion (nicht fluormodifiziert)
Filmtransparenz	klar	klar	klar	klar
Oberflächenenergie eines getrockneten Films [mN/m]	15,8	19,6	21,7	44,3

Patentansprüche

1. Wässriges fluormodifiziertes Polyurethansystem für ein- oder zweikomponentige Anti-Graffiti- und Anti-Soiling-Beschichtungen, erhältlich durch

a) die Herstellung einer Bindemittel-Komponente auf Basis einer wässrigen Lösung oder Dispersion von ggf. hydroxy- und/oder aminofunktionellen Oligo- bzw. Polyurethanen mit fluorierten Seitenketten, wobei man

a₁) 2,5 bis 12 Gewichtsteile einer fluormodifizierten Polyol-Komponente (A)(i) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 2000 Dalton, 10 bis 50 Gewichtsteile einer höhermolekularen Polyol-Komponente (A)(ii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 500 bis 6000 Dalton sowie 0 bis 10 Gewichtsteile einer niedermolekularen Polyol-Komponente (A)(iii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton mit 2 bis 30 Gewichtsteilen einer Polyisocyanat-Komponente (B), bestehend aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen unter Zugabe von 0 bis 25 Gewichtsteilen einer Lösemittel-Komponente (C), bestehend aus einem inerten organischen Lösemittel, ggf. in Gegenwart eines Katalysators zur Reaktion bringt,

a₂) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a₁) mit 0,1 bis 10 Gewichtsteilen einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente (A)(iv) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren inerten Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppe(n), welche mit Hilfe von Basen teilweise oder vollständig in Carboxylat- bzw. Sulfonatgruppen überführt werden können oder bereits in Form von Carboxylat und/oder Sulfonat-Gruppen vorliegen, mit einer Molekularmasse von 100 bis 1000 Dalton und/oder mit 0 bis 20 Gewichtsteilen einer polymeren Polyol-Komponente (A)(v) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und weiteren gegenüber Polyisocyanaten inerten hydrophilen Gruppen mit einer Molekularmasse von 500 bis 5000 Dalton, ggf. in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt,

a₃) die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan Prepolymers aus Stufe a₂) vollständig oder teilweise

- mit 0 bis 15 Gewichtsteilen einer multifunktionellen Kettenstopper-Komponente (D) mit drei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven Hydroxyl- und/oder primären und/oder sekundären Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton umgesetzt, von denen eine mit dem Polyurethan-Prepolymer abreagiert,
- a₄) das multifunktionelle Polyurethan- Oligomer oder -Polymer aus Stufe a₃) zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation der Säure-Gruppen mit 0,1 bis 10 Gewichtsteilen einer Neutralisations-Komponente (E) versetzt und anschließend
- a₅) das neutralisierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe a₄) in 40 bis 120 Gewichtsteilen Wasser, welches noch 0 bis 50 Gewichtsteile einer Formulierungs-Komponente (F) enthalten kann, dispergiert
- a₆) das nur teilweise kettengestoppte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe a₅) noch mit 0 bis 10 Gewichtsteilen einer Kettenverlängerungs-Komponente (G) mit zwei oder mehreren gegenüber Isocyanat-Gruppen reaktiven primären und/oder sekundären Amino-Gruppen und einer Molekularmasse von 50 bis 500 Dalton umgesetzt
- sowie ggf.
- b) die anschließende Umsetzung der Bindemittel-Komponente aus den Stufen a₄), a₅) oder a₆) mit 20 bis 100 Gewichtsteilen einer Vernetzer-Komponente (H), wobei als Vernetzer-Komponente (H) wasserdispergierbare Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen eingesetzt werden, welche 0 bis 20 Gewichtsteile eines organischen Lösemittels enthalten können.
2. Polyurethansystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente A(i) Umsetzungsprodukte bzw. Makromonomere aus monofunktionellen Fluoralkoholen, aliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten und Diethanolamin eingesetzt werden.
3. Polyurethansystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Fluoralkohole Perfluoralkylalkohole mit terminalen Methylen-Gruppen (Kohlenwasserstoff-Spacern) der allgemeinen Formel
- $$\text{F}(\text{CF}_2)_x\text{-(CH}_2)_y\text{-OH,}$$
- mit $x = 4-20$ und $y = 1-6$
oder Hexafluorpropenoxid(HFPO)-Oligomer-Alkohole der allgemeinen Formel
- $$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_z\text{-CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{-OH,}$$
- mit $z = 1-10$
oder aber Gemische aus diesen eingesetzt werden.
4. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die höhermolekulare Polyol-Komponente (A)(ii) aus einem hydrophob modifizierten Polyether- und/oder Polyester- und/oder Polycaprolacton- und/oder Polycarbonat-Polyol und/oder α,ω -Polymethacrylatdiol oder geeigneten Kombinationen daraus besteht.
5. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente A(ii) lineare bzw. difunktionelle Polyester- und/oder Polycaprolacton- und/oder Polycarbonat-Polyole mit einer Molekularmasse von 1000 bis 3000 Dalton eingesetzt werden.
6. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A)(iii) 1,4-Butandiol und/oder 2-Methyl-1,3-propandiol und/oder Neopentylglykol eingesetzt wird.
7. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente (A)(iv) um eine Bishydroxyalkancarbonsäure oder Bishydroxysulfonsäure bzw. deren Alkalisalze mit einer Molekularmasse von 100 bis 1000 Dalton handelt.
8. Polyurethansystem nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Bishydroxyalkancarbonsäure 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3-hydroxypropionsäure bzw. Dimethylolpropionsäure eingesetzt wird.
9. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (A)(v) Umsetzungsprodukte aus Poly-(ethylenoxid[-co/block/-ran-propylenoxid])-monoalkylethern, einem Diisocyanat und Diethanolamin eingesetzt werden.
10. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als multifunktionelle Kettenstopper-Komponente (D) aliphatische oder cycloaliphatische Polyole und/oder Polyamine und/oder Aminoalkohole eingesetzt werden.
11. Polyurethansystem nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als multifunktionelle Kettenstopper-Komponente (D) Diethanolamin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Kohlenhydrate und/oder deren Derivate eingesetzt werden.
12. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Formulierungs-Komponente (F) Entschäumer, Entlüfter, Gleit- und Verlaufadditive, strahlenhärtende Additive, Dispergieradditive, Substratnetzadditive, Hydrophobierungsmittel, Rheologieadditive wie Polyurethan-Verdicker, Koaleszenzhilfsmittel, Mattierungsmittel, Haftvermittler, Frostschutzmittel, Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Bakterizide, Fungizide, weitere Polymere und/oder Polymer-Dispersionen sowie Füllstoffe, Pigmente, Mattierungsmittel oder geeignete Kombination daraus eingesetzt werden.
13. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das NCO/OH-Äquivalent-Verhältnis der Komponenten (A) und (B) einen Wert von 1,2 bis 2,5, vorzugsweise 1,5 bis 2,25, beträgt.
14. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Vernetzer-Komponente (H) wasserdispergierbare Polyisocyanate mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch und/oder aromatisch gebundenen Isocyanat-Gruppen eingesetzt werden, welche 0 bis 20 Gewichtsteile eines organischen Lösemittels ent-

halten.

15. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsstufen a_1 und a_2 in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die Komponenten (A) und (B) eines für Polyadditionsreaktionen an Polyisocyanate üblichen Katalysators durchgeführt werden.

16. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Neutralisationskomponente (E) in einer solchen Menge zugegeben wird, dass der Neutralisationsgrad bezogen auf die freien Carbonsäure- und/oder Sulfonsäure-Gruppen des Polyurethan-Oligomers- oder -Polymers aus den Komponenten (A), (B), (D), (E) und (G) bei 60 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise bei 80 bis 95 Equivalent-% liegt.

17. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Kettenstopperkomponente (D) in einer solchen Menge zugesetzt wird, dass der Kettenstoppungsgrad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers aus den Komponenten (A) und (B) bei 0 bis 100 Equivalent-% liegt.

18. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Kettenverlängerungskomponente (G) in einer solchen Menge zugesetzt wird, dass der Kettenverlängerungsgrad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Oligomers oder -Polymers aus den Komponenten (A), (B), (D) und (E) bei 0 bis 95 Equivalent-% liegt.

19. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Festkörpergehalt an Polyurethan-Oligomer oder -Polymer bestehend aus den Komponenten (A), (B), (D), (E) und (G) auf 35 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der wässrigen Bindemittel-Komponente bestehend aus den Komponenten (A) bis (E) und (G) eingestellt wird.

20. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Partikelgröße der Mizellen der wässrigen Bindemittel-Komponente bestehend aus den Komponenten (A) bis (E) und (G) 10 bis 300 nm beträgt.

21. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan Oligomer oder -Polymer bestehend aus den Komponenten (A), (B), (D), (E) und (G) eine mittlere Molekularmasse von 2000 bis 100 000 Dalton aufweist.

22. Polyurethansystem nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Vernetzer-Komponente (H) zur Bindemittel-Komponente aus den Komponenten (A) bis (E) oder (A) bis (F) 1 : 3 bis 1 : 5 beträgt.

23. Verfahren zur Herstellung des wässrigen Polyurethansystems nach den Ansprüchen 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Reaktionsstufe

a_1) die Komponenten (A)(i), (A)(ii), (A)(iii), (B) und (C) ggf. in Gegenwart eines Katalysators zu einem Polyurethan-Preaddukt zur Reaktion bringt, wobei die Hydroxyl-Gruppen der Komponenten (A)(i), (A)(ii) und (A)(iii) teilweise oder vollständig mit den Isocyanat-Gruppen der Komponente (B) umgesetzt werden,

a_2) das Polyurethan-Preaddukt aus Reaktionsstufe a_1) mit den Komponenten (A)(iv) und (A)(v) zur Reaktion bringt,

a_3) ggf. das anionisch modifizierbare Polyurethan-Prepolymer aus Reaktionsstufe a_2) mit der Komponente (D) zur Reaktion bringt, wobei jeweils nur eine reaktive Gruppe der Komponente (D) mit einer Isocyanat-Gruppe des Polyurethan-Preaddukts abreagiert,

a_4) das funktionalisierte und anionisch modifizierbare Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Reaktionsstufe a_3), das ggf. zwei oder mehrere reaktive Gruppen pro Kettenende und eine Gesamtfunktionalität von ≥ 4 aufweist, zur teilweisen oder vollständigen Neutralisation mit der Komponente (E) zur Reaktion bringt und anschließend

a_5) das funktionalisierte und anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Reaktionsstufe a_4) in Wasser, welches ggf. noch die Komponente (F) enthält, dispergiert,

a_6) ggf. das nur teilweise kettengestoppte, funktionalisierte und anionisch modifizierte Polyurethan-Oligomer oder -Polymer aus Stufe a_5) mit der Komponente (G) zur Reaktion bringt und ggf.

b) die Bindemittel-Komponente aus Reaktionsstufe a_5) oder Reaktionsstufe a_6) mit der ggf. hydrophil modifizierten Vernetzer-Komponente (H) zur Reaktion bringt, wobei die Vernetzer-Komponente (H) zur Bindemittel-Komponente gegeben wird und nach der Applikation ein hochvernetztes Anti-Graffiti- und Anti-Soiling-Beschichtungssystem erhalten wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufen a_4) und a_5) so zusammengefasst werden, dass die Komponente (E) dem Wasser vor dem Dispergieren zugesetzt wird.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufen a_5) und a_6) so zusammengefasst werden, dass die Komponente (G) dem Wasser vor dem Dispergieren zugesetzt wird.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionsstufen a_1) bis a_3) bei einer Temperatur bei 60 bis 120°C, vorzugsweise bei 80 bis 100°C durchführt.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionsstufe a_4) bei einer Temperatur von 40 bis 65°C, vorzugsweise bei ca. 50°C durchführt.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionsstufen a_5) und a_6) bei 30 bis 50°C, vorzugsweise bei ca. 40°C durchführt.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktionsstufe b) bei einer Temperatur von 20 bis 40°C, vorzugsweise bei ca. 20°C durchführt.

30. Verwendung des unformulierten oder formulierten wässrigen fluormodifizierten ein- oder zweikomponentigen Polyurethansystems nach den Ansprüchen 1 bis 22 im Bau- oder Industrie-Bereich als lichtechte und chemikaliensbeständige Anti-Graffiti und Anti-Soiling-Beschichtungssysteme für die Oberflächen von mineralischen Bauwerkstoffen wie z. B. Beton, Zement sowie Glas, Holz und Holzwerkstoffe, Papier, Metall und Kunststoff.

31. Verwendung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethansystem einzeln oder in Kombination zum Systemaufbau von

DE 102 08 567 A 1

α) schmutzabweisenden Anti-Graffiti-Coatings auf Kunststoff, Holz oder Metall für wie z. B. Verkehrsschilder oder Eisenbahnwaggons,
β) schmutzabweisenden Beschichtungen von Rotoren für Windkraftanlagen,
γ) schmutzabweisenden Bodenbeläge im Innen- und Außenbereich.
eingesetzt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -